



⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 03 060 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
B 01 D 41/00
B 01 D 41/04
B 01 D 65/06
C 12 H 1/07
C 12 S 9/00

②① Aktenzeichen: 195 03 060.5
②② Anmeldetag: 1. 2. 95
④③ Offenlegungstag: 8. 8. 96

DE 195 03 060 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel-Ecolab GmbH & Co oHG, 40589 Düsseldorf,
DE

⑦② Erfinder:
Krack, Ralf, 40237 Düsseldorf, DE; Manners, Helen,
Loudwater, High Wycombe, Bucks, GB

⑤④ **Reinigungsverfahren für Membranfilter**

- ⑤⑦ Verfahren zum Reinigen von Filtrationsmembranen für die Bierfiltration, dadurch gekennzeichnet, daß man zumindest folgende Schritte ausführt:
- a) Behandlung der Membran mit einer enzymhaltigen wäßrigen Lösung, wobei als Enzyme β -Glucanasen, Xylanasen und Cellulasen eingesetzt werden,
 - b) Reinigung mit einer sauren wäßrigen Reinigungslösung,
 - c) Reinigung mit einer peroxidhaltigen alkalischen Reinigungslösung.

DE 195 03 060 A 1

Die Erfindung betrifft ein enzymatisches Verfahren zur Reinigung von Membranen, insbesondere von Membranen zur Mikrofiltration, die in Brauereien zur Filtration von Bier verwendet werden. Durch das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren werden Verblockungen der Membran beseitigt, so daß zur Klarfiltration von Bier auf ökonomische Weise Mikrofiltrationsmembranen verwendet werden können. Hierdurch kann die bisher übliche Filtration über Kieselgur, die nach Ende der Gebrauchsdauer als Abfall beseitigt werden muß, durch eine wesentlich abfallärmere Membranfiltration ersetzt werden.

In Brauereien werden verstärkt Membranfiltrationsanlagen zu unterschiedlichen Zwecken eingesetzt. Beispielsweise genannt seien: 1) Kaltsterilisation von Bier mit Dead-End-Mikrofiltrationsmembranen direkt vor dem Füller, 2) Aufbereitung von Heferestbier sowie Rückbier mit Cross-Flow-Mikrofiltration und 3) Klarfiltration von Bier mit Cross-Flow-Mikrofiltration anstelle der Kieselgurfiltration (befindet sich noch im Versuchsstadium).

Bisher ist es praktisch nicht möglich, die beispielsweise aus Polypropylen bestehenden Filtermaterialien so zu reinigen, daß ein reibungsloser Betriebsablauf auf Dauer gewährleistet ist. Die Membranen unterliegen unterschiedlichen Verblockungsursachen. Zum einen bildet sich auf den Membranen eine Deckschicht, die zu Leistungsverlusten führt. Diese Deckschicht kann durch eine klassische Reinigung entfernt werden. Daneben findet aber auch zum anderen eine innere Verblockung der Membranporen statt, die bislang als irreversibel angesehen wurde. Dies äußert sich in einem kontinuierlichen Druckanstieg oder in einer Leistungsreduzierung der Membranen. Besonders bei der oben unter 3) genannten Klarfiltration fällt die mit zunehmender Membranverblockung einhergehende Produktveränderung wie beispielsweise Auffhellung des Biers und Entfernung von Aromastoffen unangenehm ins Gewicht. Die Verblockung kann aus einer sogenannten Primärverblockung bestehen, bei der Trübstoffe, Hefereste etc. auf der Membran abgelagert werden. Diese Art der Verblockung ist konventionell entfernbare. Weiterhin kann eine sogenannte Sekundärverblockung der Poren eintreten, die von Bierinhaltsstoffen hervorgerufen wird, die in den Poren der Membran adsorbieren. Hierbei kann es sich um Glucane, höhere Alkohole, Ester sowie Wachse, Polyphenole und Polysaccharide handeln. Diese Art der Porenverblockung kann nun erstmals mit dem erfindungsgemäßen Verfahren rückgängig gemacht werden.

In der Bierbrauerei ist es bekannt, soweit es nationale Regelungen erlauben, dem Bier Enzymmischungen zuzusetzen, die die Aufgabe haben, nicht stärkehaltige Polymere wie Glucan, Xylan und Cellulose abzubauen. Hierfür sind Enzymmischungen im Handel, die hauptsächlich aus β -Glucanase bestehen und Nebenaktivitäten aus Cellulase und Xylanase enthalten. Bei der Klarfiltration des Biers erhöhen solche Enzymzusätze die Filtrationsleistung und führen zu Einsparungen bei Filterhilfsmitteln. Weiterhin werden Glucan-Nachtrübungen verhindert. Zur Membranreinigung wurden derartige Enzyme noch nicht mit Erfolg eingesetzt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Reinigungsverfahren für Filtrationsmembranen, insbesondere für Membranen zur Mikrofiltration, bereitzustellen, mit dem die bei der Filtration von Bier auftretenden Verblockungen beseitigt werden können.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Reinigen von Filtrationsmembranen für die Bierfiltration, dadurch gekennzeichnet, daß man zumindest folgende Schritte ausführt:

- a) Behandlung der Membran mit einer enzymhaltigen wäßrigen Lösung, wobei als Enzyme β -Glucanasen, Xylanasen und Cellulasen eingesetzt werden,
- b) Reinigung mit einer sauren wäßrigen Reinigungslösung,
- c) Reinigung mit einer peroxidhaltigen alkalischen Reinigungslösung.

Dabei ist es vorzuziehen, vor und nach jedem der einzelnen Teilschritte mit Wasser zu spülen.

Die im Teilschritt a) einsetzbare Enzymmischung, die vorzugsweise β -Glucanasen als Hauptkomponenten und Xylanasen und Cellulasen als Nebenkomponten enthält, ist in der Brautechnik als Bierzusatz zur Verbesserung des Filtrationsverhaltens bekannt. Für den erfindungsgemäßen Einsatz zur Reinigung von Filtrationsmembranen enthält die Lösung vorzugsweise 0,5 bis 3 Gew.-% Enzyme. Weiterhin ist es bevorzugt, daß die wäßrige Enzymlösung außerdem 2 bis 10 Gew.-% Alkalimetall- und/oder Ammoniumphosphate, insbesondere in der Form der Triphosphate, enthält. Weiterhin ist es vorzuziehen, daß die Enzymlösung zur Einstellung des besonders wirksamen pH-Wertes im Bereich von etwa 4 bis etwa 6 1 bis 10 Gew.-% Carbonsäuren mit nicht mehr als 10 C-Atomen enthält. Hierfür sind Hydroxycarbonsäuren wie beispielsweise Milchsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und insbesondere Citronensäure und Gluconsäure bevorzugt.

Die im Teilschritt a) einsetzbare enzymhaltige wäßrige Lösung weist vorzugsweise eine Temperatur zwischen 15 und 50°C auf, wobei die Temperatur beispielsweise bei 25°C liegen kann. Dabei ist es in der Regel ausreichend, die Reinigungslösung etwa eine Stunde lang auf die Membran einwirken zu lassen. Bei sehr stark verblockten Membranen kann jedoch auch eine längere Einwirkungszeit, beispielsweise von bis zu einer Woche, benötigt werden. Vorzugsweise geht man in diesem Teilschritt a) so vor, daß man zunächst die Konzentratseite der Membran durch kurzzeitiges Überströmen mit der Enzymlösung von einer gebildeten Deckschicht befreit. Diese Lösung verwirft man anschließend. Danach läßt man die Membran von frischer Enzymlösung durchströmen und sie anschließend in dieser Lösung bis zum Ende der erwünschten Einwirkungszeit stehen.

Nach der Einwirkung der wäßrigen Enzymlösung wird die Membran vorzugsweise mit Wasser gespült, wonach sich der erfindungsgemäße Teilschritt b), die Reinigung mit einer sauren wäßrigen Reinigungslösung, anschließt. Hierfür wird vorzugsweise eine saure wäßrige Reinigungslösung eingesetzt, die etwa 0,2 bis etwa 1,0 Gew.-% einer oder mehrerer Mineralsäuren enthält. Die Mineralsäuren sind vorzugsweise ausgewählt aus Salpetersäure und/oder Phosphorsäure. Geeignete Konzentrate solcher Reinigungslösungen sind im Handel erhältlich, beispielsweise unter dem Namen P3-ultrasil®75 der Firma Henkel-Ecolab, Düsseldorf. Beispielsweise kann eine 1 gew.-%ige wäßrige Lösung dieses Handelsprodukts im Teilschritt b) eingesetzt werden. Die Temperatur dieser Reinigungslösung liegt vorzugsweise zwischen 30 und 60°C, beispielsweise bei etwa 50°C. Die saure wäßrige Reinigungslösung soll für einen Zeitraum zwischen 10 und 60 Minuten, beispiels-

weise für etwa 20 Minuten, auf die Membran einwirken.

Vorzugsweise folgt auf diesen Teilschritt wieder eine Zwischenspülung mit Wasser. Der nächste erfindungswesentliche Schritt ist c) die Reinigung mit einer peroxidhaltigen alkalischen Reinigungslösung. Dabei enthält die alkalische Reinigungslösung vorzugsweise 0,05 bis 0,3 Gew.-% Wasserstoffperoxid. Dies kann als solches oder in Form von Wasserstoffperoxid-abspaltenden Verbindungen wie beispielsweise Percarbonaten, Perboraten, Peroxosulfaten oder Peroxodisulfaten eingesetzt werden. Dabei wird die Konzentration der Wasserstoffperoxid-abspaltenden Verbindungen so gewählt, daß sich hieraus eine rechnerische Konzentration von 0,05 bis 0,3 Gew.-% Wasserstoffperoxid ergibt. Die Verwendung von Wasserstoffperoxid als solchem ist vorteilhaft. Als Alkalitätsträger enthält die alkalische Reinigungslösung vorzugsweise Alkalimetallhydroxide, wie beispielsweise Natrium- und insbesondere Kaliumhydroxid. Der Gehalt an Alkalimetallhydroxid kann beispielsweise zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-% liegen. Beispielsweise genannt sei ein Gehalt an Kaliumhydroxid von 0,3 Gew.-%. Weitere bevorzugte Komponenten der alkalischen Reinigungslösung sind 0,2 bis 0,5 Gew.-% anionische, nichtionische und/oder zwitterionische Tenside. Als anionische Tenside kommen beispielsweise Alkansulfonate mit C-Kettenlängen von 14 bis 16 in Betracht, als nichtionische Tenside vorzugsweise Ethoxylierungsprodukte von Fettalkoholen mit 12 bis 18 C-Atomen mit 20 bis 35 Ethylenoxidgruppen und als zwitterionische Tenside beispielsweise Cocosalkylamphocarboxypropionat in Betracht. Weiterhin enthält die alkalische Reinigungslösung vorzugsweise 0,02 bis 0,3 Gew.-% Chelatkomplexbildner wie beispielsweise Phosphonobutantricarbonsäure-salze und/oder Ethylendiamintetraacetat und/oder Nitritotriacetat. Mit dieser alkalischen Reinigungslösung, die vorzugsweise eine Temperatur im Bereich zwischen 35 und 60°C, beispielsweise 50°C, aufweist, werden die Membranen im Teilschritt c) für eine Zeitdauer zwischen 10 und 60 Minuten, beispielsweise 20 Minuten, behandelt. Vorzugsweise schließt sich an diese Behandlung eine Spülung mit Wasser an.

Nach diesem Teilschritt c) ist das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren abgeschlossen und die Durchgängigkeit der Membran weitgehend wieder hergestellt. Um die Membranen zuverlässig tensidfrei zu waschen, ist es jedoch vorzuziehen, einen erneuten sauren Reinigungsschritt mit einer tensidfreien Reinigungslösung vorzusehen. Hierfür kann die gleiche saure Reinigungslösung wie im Teilschritt b) verwendet werden, wobei deren Konzentration im Vergleich zu der im Teilschritt b) gewählten halbiert werden kann. Zeitdauer und Temperaturen entsprechen denjenigen des Teilschritts b). Nach dieser sauren Nachbehandlung ist eine erneute Wasserspülung empfehlenswert.

Das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren wurde besonders zur Reinigung von Membranen entwickelt, die zur Mikrofiltration eingesetzt werden. Die Mikrofiltration ist als typisches Membrantrennverfahren im Stand der Technik bekannt. Siehe beispielsweise: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, 1991, Band 16, SS 194 und 195. Bei der Mikrofiltration werden Membranen aus unterschiedlichen Materialien eingesetzt, die Poren im Größenbereich 0,1 bis 10 Mikrometer aufweisen und die demnach größere Partikel zurückhalten. Dieser Trennprozeß erfordert üblicherweise eine hydrostatische Druckdifferenz über die Membran in der Größenordnung 10 bis 500 kPa.

Für die Anwendung des erfindungsgemäßen Reinigungsverfahrens ist das Membranmaterial nicht kritisch. Beispielsweise ist das Verfahren für Membranen aus Polypropylen geeignet. Weitere mögliche Membranmaterialien sind Polysulfon, Polyethersulfon, PVDF, Polyamid und Nylon H66. Aber auch Keramikmembranen wie beispielsweise solche aus Siliciumkarbid, Aluminiumoxid oder Titanoxid sind mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu reinigen. Die Membranen können als Rohrmodule, Plattenmodule oder als Wickelmodule ausgeführt sein.

Durch das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren, das man vorzugsweise einmal täglich durchführt, können Verblockungen von Mikrofiltrationsmembranen bei der Bierfiltration verhindert bzw. rückgängig gemacht werden. Die hierdurch erzielte verlängerte Membranstandzeit erlaubt es, Mikrofiltrationsverfahren für die Klarfiltration von Bier ökonomisch vorteilhaft einzusetzen. Solche Filtrationsverfahren sind daher geeignet, die bisher übliche Filtration über Filterhilfsmittel wie beispielsweise Kieselgur, die nach Ende ihrer Gebrauchsdauer als zu entsorgender Müll anfallen, zu ersetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wurde an einer Mikrofiltrationsmembran aus Polypropylen in Form eines Rohrmoduls mit einer Membranfläche von 0,2 m² und 40 m² erprobt, die zuvor durch Klarfiltration von frisch gebräutem Bier zum Verblocken gebracht wurde. Dabei wurden folgende Teilschritte ausgeführt:

- 1) Ausspülen der Anlage mit Frischwasser;
- 2) Reinigung mit einer enzymhaltigen Reinigungslösung gemäß Teilschritt a) für eine Stunde bei 25°C;
- 3) Zwischenspülung mit Wasser;
- 4) Reinigung mit einer sauren wäßrigen Reinigungslösung gemäß Teilschritt b) (P3-ultrasil®75, Henkel-Ecolab, Düsseldorf, Ansatz 1%ig in Wasser) für 20 Minuten bei 50°C;
- 5) Zwischenspülung mit Wasser;
- 6) Reinigung mit einer peroxidhaltigen alkalischen Reinigungslösung gemäß Teilschritt c): die wäßrige Lösung enthielt 0,14 Gew.-% H₂O₂, 0,3 Gew.-% Kaliumhydroxid, 0,1 Gew.-% Na₄-Ethyldiamintetraacetat und 0,32 Gew.-% einer Tensidmischung aus nichtionischen, zwitterionischen und anionischen Tensiden (Ethoxylierungsprodukt von Talgfettalkohol mit ca. 30 Ethylenoxideinheiten, Cocosamphocarboxypropionat und Alkansulfonat im Gewichtsverhältnis 30 : 1 : 1), Einwirkungsdauer 20 Minuten, Temperatur der Lösung 50°C;
- 7) Zwischenspülung mit Wasser;
- 8) saure Nachspülung mit einer Reinigungslösung wie unter 4), jedoch mit halbiertter Konzentration, Behandlungsdauer 20 Minuten, Temperatur der Lösung 50°C;
- 9) Nachspülen mit Wasser.

Nach dieser Reinigungsfolge war die ursprüngliche Durchlässigkeit der Membran wieder hergestellt. Vergleichsversuche, in denen der erfindungsgemäße Teilschritt a) weggelassen oder mit anderen Enzymmischungen, die keine β -Glucanasen, Xylanasen und Cellulasen enthielten, führten nicht zu einer Aufhebung der Membranverblockung.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Reinigen von Filtrationsmembranen für die Bierfiltration, **dadurch gekennzeichnet**, daß man zumindest folgende Schritte ausführt: 5
 - a) Behandlung der Membran mit einer enzymhaltigen wäßrigen Lösung, wobei als Enzyme β -Glucanasen, Xylanasen und Cellulasen eingesetzt werden,
 - b) Reinigung mit einer sauren wäßrigen Reinigungslösung, 10
 - c) Reinigung mit einer peroxidhaltigen alkalischen Reinigungslösung.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man vor und nach den Teilschritten a), 15 b) und c) mit Wasser spült.
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Enzymlösung im Teilschritt a) 0,5 bis 3 Gew.-% Enzyme enthält, wobei β -Glucanasen die Hauptkomponenten, Xylanasen und Cellulasen Nebenkomponenten darstellen. 20
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Enzymlösung 2 bis 10 Gew.-% Alkalimetall- und/oder Ammoniumphosphate und 1 bis 10 Gew.-% Carbonsäuren mit nicht mehr als 10 C-Atomen enthält. 25
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die saure wäßrige Reinigungslösung im Teilschritt b) 30 0,2 bis 1,0 Gew.-% einer oder mehrerer Mineralsäuren enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Mineralsäuren ausgewählt sind aus Salpetersäure und/oder Phosphorsäure. 35
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die peroxidhaltige alkalische Reinigungslösung im Teilschritt c) 0,05 bis 0,3 Gew.-% Wasserstoffperoxid als solchem oder in Form einer Wasserstoffperoxid-abspaltenden Verbindung, 0,2 bis 40 0,5 Gew.-% anionische, nichtionische und/oder zwitterionische Tenside und 0,02 bis 0,3 Gew.-% Chelatkomplexbildner enthält.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß nach der alkalischen Reinigung des Teilschritts c) mit oder ohne Zwischenspülung mit Wasser eine erneute saure Reinigung erfolgt. 45
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den zu reinigenden Membranen um Mikrofiltrationsmembranen handelt. 50
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Membranen aus Polypropylen handelt. 55

60

65